

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. April 2002 (04.04.2002)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**PCT WO 02/26630 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation: C02F 1/28, C01G 49/02, B01J 20/06, B01D 53/26 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10513 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 12. September 2001 (12.09.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
100 47 996.0 26. September 2000 (26.09.2000) DE  
101 15 417.8 29. März 2001 (29.03.2001) DE  
101 29 306.2 18. Juni 2001 (18.06.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHLEGEL, Andreas [DE/DE]; Bodelschwingstr. 12, 47800 Krefeld (DE). BAILLY, Peter [DE/DE]; Im alten Driesch 12, 51519 Odenthal (DE). KISCHKEWITZ, Jürgen [DE/DE]; Deckersweide 22, 40883 Ratingen (DE). ROHBOCK, Klaus [DE/DE]; Margeritenstr. 105, 47906 Kempen (DE).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CONTACT AND ADSORBER GRANULATES

(54) Bezeichnung: KONTAKT- UND ADSORBER-GRANULATE

(57) Abstract: The invention relates to fragments or granulates with an iron oxide and/or iron oxyhydroxide and iron (III) hydroxide base, to methods for producing them and to their use.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Stücke bzw. Granulate auf Basis von Eisenoxiden und/oder Eisenoxyhydroxiden und Eisen(III)hydroxid, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

### Kontakt- und Adsorber-Granulate

Die vorliegende Erfindung betrifft Stücke bzw. Granulate auf Eisenoxidbasen und/oder Eisenoxihydroxiden jeglicher Modifikation mit hoher spezifischer Oberfläche (50 bis größer 200 m<sup>2</sup>/g nach BET), Verfahren zu deren Herstellung und deren  
5 Überführung in stückige Form mit hoher mechanischer Stabilität sowie deren Verwendung als Kontakt und/oder Adsorptionsmittel/Reaktionsmittel zur Katalyse chemischer Reaktionen, zur Entfernung von Fremdstoffen aus Flüssigkeiten und/oder zur Gasreinigung.

10

Kontakt- und Adsorber-Granulate, auch solche auf Basis von Eisenoxiden und/oder Eisenoxihydroxiden, sind bereits beschrieben worden. Sie werden überwiegend in kontinuierlichen Verfahren eingesetzt, wobei sie sich üblicherweise in turm- bzw. kolonnenartigen Apparaten befinden, die von dem zu behandelnden Medium durchströmt werden, und an der äußeren und inneren Oberfläche der Granulate finden die  
15 chemischen bzw. physikalischen Reaktions- bzw. Adsorptionsprozesse statt. Zu diesem Zweck können pulverförmige Materialien nicht eingesetzt werden weil sie sich in Fließrichtung des Mediums verdichten und dadurch den Strömungswiderstand bis zur Blockierung des Apparates erhöhen. Wird ein Apparat durch Rückspülung gereinigt (s. unten), werden große Mengen des Pulvers ausgetragen, gehen verloren bzw.  
20 führen zu einer nicht tolerierbaren Belastung des Abwassers.

Die strömenden Medien üben jedoch auch Kräfte auf die Granulate aus, die zur Ab-  
25 rasion und/oder zu einer Bewegung bis hin zu heftiger Agitation der Granulate führen können. Dadurch stoßen die Granulate aneinander, und infolgedessen entsteht unerwünschter Abrieb. Dieser führt zu Verlust von Kontakt- bzw. Adsorbermaterial und Verunreinigung des zu behandelnden Mediums.

Eisenoxid und -hydroxidhaltige Adsorptionsmittel/Reaktionsmittel sind z.B. im Bereich der Wasserreinigung oder Gasreinigung vorteilhaft einsetzbar. Bei der Wasser-  
30 reinigung wird dieses Mittel in horizontal oder vertikal durchströmten Filtern bzw.

Adsorberkolonnen oder durch Zugabe zu dem zu behandelnden Wasser für die Abscheidung von gelösten, suspendierten oder emulgierten organischen oder anorganischen Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Schwefel-, Selen-, Tellur-, Beryllium- sowie Cyano- und Schwermetallverbindungen aus beispielsweise Trinkwasser, Brauchwasser, industriellem, kommunalem Abwasser, Mineral-, Weih- und Heilwasser sowie Fluß-, Gartenteich- und Agrarwasser eingesetzt. Möglich ist auch der Einsatz in sogenannten reaktiven Wänden zur Abscheidung der genannten Schadstoffe aus Grund- und Sickerwasserleitern von kontaminierten Standorten (Deponien).

Bei der Gasreinigung wird das Mittel in Adsorbern für die Bindung unerwünschter Bestandteile wie Schwefelwasserstoff, Mercaptanen und Blausäure, sowie sonstiger Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Schwefel-, Selen-, Tellur-, sowie Cyano- und Schwermetallverbindungen in Abgasen eingesetzt. Es ist auch möglich, Gase wie HF, HCl, H<sub>2</sub>S, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> zu adsorbieren.

Möglich ist auch die Entfernung von Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Selen-, Tellur-, sowie Cyano- und Schwermetallverbindungen aus Altölen und sonstigen kontaminierten organischen Lösungsmitteln.

Kontakt- und Adsorber-Granulate auf Basis von Eisenoxiden und/oder Eisenoxihydroxiden werden auch zur Katalyse chemischer Reaktionen in der Gasphase oder in der flüssigen Phase eingesetzt.

Es sind auch verschiedenartige Verfahren bekannt, um mit Hilfe von Adsorptionsmitteln die Spuren- und Schadstoffe aus wässrigen Systemen zu entfernen.

So wird der DE-A 3 120 891 ein Verfahren beschrieben, bei welchem für die Abtrennung vornehmlich von Phosphaten aus Oberflächenwasser eine Filtration über Aktivtonerde mit einer Körnung von 1 bis 3 mm erfolgt.

Zum Entfernen von Schadstoffen aus Wasser beschreibt die DE-A 3 800 873 ein Adsorptionsmittel auf der Basis von porösen Materialien wie zum Beispiel hydrophobierter Kreide mit feiner bis mittlerer Körnung.

5 In der DE-A 3 703 169 wird ein Verfahren zur Herstellung eines granulierten Filterstoffes zum Aufbereiten von Naturwasser offenbart. Das Adsorbens wird durch Granulierung einer wässrigen Suspension von Kaolin unter Zugabe von pulverförmigem Dolomit in einer Wirbelschicht hergestellt. Anschließend werden die Granalien bei 900 bis 950° C gebrannt.

10

Aus der DE-A 40 34 417 ist ein Verfahren zur Herstellung und Verwendung von hochreaktiven Reagenzien für die Abgas- und Abwasserreinigung bekannt. Beschrieben werden hier Gemische aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit Zusätzen von Tonen, Steinmehlen, Flugstaub und Flugaschen, die porös hergestellt werden und eine Oberfläche von ca. 15 200 m<sup>2</sup>/g besitzen.

20

Die genannten Verfahren bzw. die hierzu eingesetzten Kontakte haben den gemeinsame Nachteil, dass die jeweilige für die selektive Adsorption von Inhaltsstoffen der zu reinigenden Medien verantwortliche Komponente, also das eigentliche Adsorbens, mit hohen Mengen an Zuschlagstoffen versetzt werden muss, um eine Formgebung zu Granulaten zuzulassen. Hierdurch erniedrigt sich in deutlichem Maße die Bindekapazität für die zu entfernenden Wasserschadstoffe. Außerdem ist die spätere Aufarbeitung bzw. Weiterverwertung des Materials problematisch, da die als Bindemittel eingesetzten Fremdstoffe erst wieder abgetrennt werden müssen.

25

In der DE-A 4 214 487 werden ein Verfahren und ein Reaktor zum Entfernen von Verunreinigungen aus Wasser beschrieben. Ein trichterförmiger Reaktor, in dem als Sorbens für Wasserverunreinigungen fein verteiltes Eisenhydroxid in flockiger Form eingesetzt wird, wird horizontal durchströmt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der Einsatz des flockenförmigen Eisenhydroxids, der aufgrund der geringen Dichteunter- 30 schiede zwischen Wasser und Eisenhydroxid dazu führt, dass ein derartiger Reaktor

nur mit sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten betrieben werden kann und die Gefahr besteht, dass das Sorbens, gegebenenfalls bereits mit Schadstoffen beladen, gemeinsam mit dem Wasser aus dem Reaktor ausgetragen wird.

5 In JP-A 55 132 633 wird granulierter Rotschlamm als Nebenprodukt der Aluminiumproduktion als Adsorbens für Arsen beschrieben. Dieses setzt sich aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  zusammen. Über die Stabilität der Granulate und über das Granulationsverfahren wird hierin nicht berichtet. Ein weiterer Nachteil bei diesem Adsorbens ist die mangelnde Konstanz in der Zusammensetzung des Produktes, die unsichere  
10 Verfügbarkeit und die mögliche Aluminium-Belastung des Trinkwassers. Da Aluminium im Verdacht steht, die Ausbildung der Alzheimer'schen Krankheit zu begünstigen, ist insbesondere die Kontamination mit diesem zu vermeiden.

In DE-A 19 826 186 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Eisenhydroxid enthaltenden Adsorptionsmittels beschrieben. Eine wässrige Polymer-Dispersion wird in  
15 Eisenhydroxid in in Wasser dispergierbarer Form eingemischt. Diese Mischung wird dann entweder unter Erlangung eines festen Zustandes getrocknet und das feste Material anschließend mechanisch in die gewünschte Form und/oder Größe zerkleinert oder die Mischung wird gegebenenfalls nach einer Vortrocknung einer Formgebung  
20 unterzogen und anschließend unter Erlangung eines festen Zustandes endgetrocknet. Dadurch erhält man ein Material, bei welchem das Eisenhydroxid fest in das Polymer eingebettet ist und das eine hohe Bindekapazität für die üblicherweise in Abwässern oder Abgasen enthaltenen Schadstoffe aufweisen soll.

25 Nachteilig bei diesem Verfahren ist der Einsatz von organischen Bindemitteln, die das aufzubereitende Wasser durch Auswaschung und/oder Abrieb von Organika zusätzlich belasten. Zudem ist eine Beständigkeit bei längerem Einsatz des Adsorberverbunds nicht gewährleistet. Bakterien und anderen Mikroorganismen kann ein organisches Bindemittel zudem als Nährmedium dienen so dass die Gefahr der Be-  
30 siedlung des Kontaktes mit Mikroorganismen und der Kontamination des Mediums durch dieselben besteht.

Grundsätzlich ist die Anwesenheit von zur Herstellung der Adsorbentien erforderlichen artfremden Hilfsstoffen bei der Aufarbeitung, dem Recyclieren bzw. der weiteren Verwertung verbrauchter Adsorbentien nachteilig, weil die Verwertung reiner Stoffe weniger problematisch ist als dies bei Stoffgemischen der Fall ist. So sind beispielsweise polymere Bindemittel bei der weiteren Verwertung von Adsorbermaterialien auf Eisenoxidbasis als Pigmente zur Anfärbung von Beton von Nachteil, da diese Bindemittel die Dispergierung des Pigments im Flüssigbeton behindern können.

10

In der DE-A 4 320 003 wird ein Verfahren zum Entfernen von gelöstem Arsen aus Grundwasser mittels kolloidem oder granuliertem Eisenhydroxid beschrieben. Für die Verwendung von feinen, suspendierten Eisen(III)hydroxid-Produkten wird hier empfohlen, die Eisenhydroxid-Suspension in Fettbettfilter, die mit gekörntem Material oder anderen Trägern mit hoher äußerer oder innerer Porosität gefüllt sind, einzubringen. Auch dieses Verfahren bringt den Nachteil mit sich, dass, bezogen auf das Adsorbens "Substrat + Eisenhydroxid", nur geringe spezifische Beladungskapazitäten erreichbar sind. Außerdem besteht nur eine schwache Bindung zwischen Substrat und Eisenhydroxid, so dass bei einer anschließenden Behandlung mit arsenhaltigem Wasser die Gefahr des Austrags von Eisenhydroxid bzw. Eisenarsenat besteht. In dieser Druckschrift wird weiterhin der Einsatz von granuliertem Eisenhydroxid als Adsorbermaterial für einen Festbettreaktor genannt. Die Herstellung des granulierten Eisenhydroxids erfolgt über eine Gefrier-Konditionierung (Gefriertrocknung) von durch Neutralisation von sauren Eisen(III)salz-Lösungen erhaltenem Eisenhydroxid bei Temperaturen unter minus 5° C. Dieser Herstellungsprozess ist in hohem Maße energieaufwendig und führt zu stark salzbelasteten Abwässern. Außerdem werden als Ergebnis dieses Herstellungsprozesses lediglich sehr kleine Körnchen mit geringer mechanischer Stabilität erhalten. Dies führt bei einem Einsatz in einem Festbettreaktor dazu, dass sich das Kornspektrum durch mechanische Abrasion der Teilchen im Verlaufe des Betriebs deutlich verringert, was wiederum zu Folge hat, dass feindisperse Partikel von beladenem oder unbeladenem Adsorptionsmittel aus dem Re-

20

25

30



aktor ausgetragen werden. Ein weiterer Nachteil dieser Granulate ist, dass die Adsorptionsfähigkeit gegenüber Arsenverbindungen erheblich vermindert wird, wenn die Granulate, z.B. durch längere Trockenstandzeit, Wasser verlieren.

5 Aus US-A-5,948,726 sind Adsorber/Binder-Systeme bekannt geworden, die erhalten werden, indem einer Mischung aus (a) einem vernetzungsfähigen Binder aus colloidalen Metall- oder Metalloidoxiden, (b) oxidischen Adsorbentien wie Metalloxiden und (c) einer Säure eine ausreichend große Menge an Wasser entzogen wird, so dass die Komponenten (a) und (b) unter Bildung eines Adsorbens/Binder-Systems vernetzen. Ausweislich der Ausführungsbeispiele wird als Binder kolloidale Tonerde bzw.  
10 Aluminiumoxid eingesetzt.

Nachteilig an diesen Zusammensetzungen ist der bei ihrer Herstellung notwendige Einsatz von Säure (Sp. 9, Z. 4) sowie der Umstand, dass es sich nicht um reine, sondern heterogene Stoffe handelt, was sowohl für die Herstellung, Regenerierung, Entsorgung bzw. Endlagerung derartiger Adsorber, z.B. auf einer Deponie, unerwünscht ist. In den Offenbarungsumfang dieser Schrift sollen auch Adsorber fallen, die zur Adsorption von Arsen geeignet sind; konkrete Beispiele werden jedoch nicht vorgestellt. Bekanntlich ist Aluminiumoxid hinsichtlich der Adsorptionskraft für Arsen  
15 den Eisenoxiden deutlich unterlegen.

Zur Wasseraufbereitung werden bevorzugt kontinuierlich betriebene Adsorber eingesetzt, die häufig in Gruppen parallel angeordnet betrieben werden. Um beispielsweise Trinkwasser von organischen Verunreinigungen zu befreien, werden derartige Adsorber mit Aktivkohle beschickt. Zu Spitzenverbrauchszeiten werden dann die vorhandenen Adsorber parallel betrieben, um die Strömungsgeschwindigkeit nicht über das auslegungsbedingte Maximum hinaus ansteigen zu lassen. Während Zeiten niedrigeren Wasserverbrauchs werden einzelne Adsorber aus dem Betrieb genommen und können währenddessen beispielsweise gewartet werden, wobei das Adsorbermaterial  
25 besonderen Belastungen ausgesetzt ist, wie weiter unten näher ausgeführt wird.  
30

Auch der Einsatz von Granulaten, die man durch Kompaktieren von z.B. pulverförmigem Eisenoxid durch Anwendung hoher Linienkräfte erzeugen kann, wurde bereits erwogen. Derartige Granulate sind bereits beschrieben worden, um Flüssigbeton homogen anzufärben. Die Anwendung hoher Linienkräfte beim Kompaktieren ist in  
5        hohem Maße energie- und kostenaufwendig und die Stabilität der Kompaktate ist bei längerem Einsatz in Adsorbern ungenügend. Daher kommen derartige für den Einsatz in z.B. Adsorbern, insbesondere kontinuierlich betriebenen, bei der Reinigung von Wasser nur bedingt in Betracht. Insbesondere bei der Wartung bzw. Reinigung der Adsorberanlagen durch Rückspülung (s. unten) verlieren derartige Granulate  
10        durch die damit verbundene Agitation derselben große Mengen Substanz. Das Rückspül-Abwasser ist durch den Abrieb stark eingetrübt. Dies ist aus mehreren Gründen nicht akzeptabel: Zunächst einmal geht Adsorbermaterial verloren, welches nach einer längen Standzeit hoch mit Verunreinigungen beladen und daher toxikologisch bedenklich ist. Dann wird der Abwasserstrom mit dem Abrieb belastet, der sedimentieren kann und so zur Beeinträchtigung der Rohrleitungssysteme führt und letztlich die Kläranlage physikalisch und toxikologisch unerwünscht belastet, um nur einige  
15        Gründe zu nennen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, einen Kontakt bzw. ein  
20        Adsorptionsmittel/Reaktionsmittel auf Basis von Eisen-Sauerstoff-Verbindungen in stückiger Form bereitzustellen, das hohe mechanische Stabilität verbunden mit einem hohen Bindevermögen für in Flüssigkeiten und Gasen enthaltenen Schadstoffe aufweist ohne dass organische Bindemittel oder anorganische Fremdstoffbindemittel zur Erlangung ausreichender mechanischer Stabilität eingesetzt werden müssen bzw.  
25        Anlagen, die mit derartigen Medien betrieben werden.

Die erfindungsgemäßen Kontakte bzw. Adsorptionsmittel/Reaktionsmittel, deren Bereitstellung, deren Verwendung sowie mit diesen beschickte Apparate lösen diese komplexe Aufgabe.

30

Hierbei handelt es sich um fest in  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Polymer eingebettetes Eisenoxid und/oder -oxihydroxid, ein Material, dass - wie Untersuchungen gezeigt haben - eine hohe Bindekapazität für die üblicherweise in Abwässern oder Abgasen enthaltenen Schadstoffe aufweist und ohne Zusatz organischer Bindemittel oder anorganischer Fremdstoffe mit Bindemittelfunktion bereits eine ausreichende mechanische und hydraulische Stabilität aufweist.

Da dieses Material frei von Fremdstoff-Bindemitteln ist, hat es gegenüber Adsorbentien des Stand der Technik zudem den Vorteil, dass es, erforderlichenfalls nach der Ablösung bzw. Entfernung der adsorbierten Schadstoffe, als ganzes entsorgt oder anderen Anwendungen zugeführt werden kann, so zum Beispiel nach Aufmahlung für die Einfärbung von Beton und anderen Baustoffen sowie üblichen Pigmentanwendungen in Kunststoffen, Farben und Lacken oder zur Einfärbung von anderen Substraten wie Rindenmulch oder geschreddertem Holz.

Zur Herstellung derartiger Adsorptionsmittel wird zunächst eine wässrige Suspension von Eisenoxihydroxid und/oder Eisenoxid und Eisenhydroxid hergestellt, die entweder so lange getrocknet wird, bis sie fest wird, und das feste Material wird gegebenenfalls anschließend mechanisch in die gewünschte Form und/oder Größe zerkleinert oder alternativ wird die Dispersion gegebenenfalls nach einer Vortrocknung im halbfesten Zustand einer mechanischen Formgebung und anschließenden (weiteren) Trocknung bis zur Erlangung eines festen Zustandes unterzogen.

Die so erhältlichen Produkte können anschließend beispielsweise durch Schroten oder Mahlen weiter zerkleinert werden. Da sich die Produkte bei ihrem ersten Kontakt mit Wasser, beispielsweise beim ersten Füllen eines frisch beschickten Adsorberapparats mit Wasser, jedoch autogen zerkleinern, wird dies in der Regel nicht erforderlich sein.

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines Eisenoxid/-Eisenhydroxid enthaltenden Adsorptionsmittel/Reaktionsmittels in stückiger Form.

Das erfindungsgemäße Material ist erhältlich, indem Eisenoxide und/oder Eisen-  
oxihydroxide verschiedenster Phasen einschließlich  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  jeweils in Reinform  
oder in beliebiger Mischung in fester, halbfester oder suspendierter Form durch Zu-  
gabe von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in Suspension oder in gelartiger Form mit variablem Wassergehalt  
vermischt werden und diese Mischung dann vollständig oder unter Beibehaltung ei-  
nes gewissen Wassergehaltes beispielsweise durch Filtration oder Verdampfung ent-  
wässert wird und das feste oder halbfeste Material anschließend mechanisch in die  
gewünschte Form und/oder Größe zerkleinert wird, oder die Dispersion wird, gege-  
benenfalls nach einer Vortrocknung im halbfesten Zustand, einer mechanischen  
Formgebung und anschließenden (weiteren) Trocknung unter Erlangung eines festen  
Zustandes unterzogen. Dabei wird das Eisenoxid und/oder -oxihydroxid fest in das  
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Polymer eingebettet. Das  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  kann auch in situ aus  $\text{Fe}(\text{III})$ salz-  
lösungen und Neutralisation oder aus Eisen(II)salzlösungen durch Oxidation und  
Neutralisation erzeugt werden. Vorzugsweise wird das Restalkali aus dem Herstel-  
lungsprozeß des suspendierten Pigments zu diesem Zweck mit einer äquivalenten  
Menge  $\text{Fe}(\text{III})$ -Salz umgesetzt.

Das Eisenhydroxid  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ist im Ausgangszustand vorzugsweise wäßrig-pastös,  
wobei die Paste fast beliebige Wassergehalte aufweisen kann, in der Regel zwischen  
10-90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 40 bis 70 Gew.-%. Es kann jedoch auch  
frisch hergestelltes Eisenhydroxid  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  verwendet werden, das durch Fällung aus  
Eisen(III)salzlösungen oder aus Eisen(II)salzlösungen durch Oxidation und Neutrali-  
sation gewonnen wurde.

Die Entwässerung durch Verdampfung wird vorzugsweise dann angewendet, wenn  
die zu entwässernden Suspensionen weitgehend salzfrei sind und/oder an die er-  
zeugten Endprodukte weniger hohe Anforderungen an die mechanische Festigkeit im  
Betrieb gestellt werden.

Alternativ entwässert man durch Filtration. Dabei ist es möglich, zur Verbesserung des Filtrationsverhaltens der Suspensionen übliche filtrationsverbessernde Maßnahmen anzuwenden wie sie z.B. in Solid-Liquid Filtration and Separation Technology, A. Rushton, A.S., Ward R.G., Holdich, 2. Aufl. 2000, Wiley-VCH, Weinheim sowie  
5 Handbuch der Industriellen Fest/Flüssig-Filtration, H. Gasper, D. Öchsle, E. Pongratz, 2. Aufl. 2000, Wiley-VCH Weinheim beschrieben sind. So können den Suspensionen zum Beispiel Flockungsmittel zugesetzt werden.

Die zu entwässernden Suspensionen können auch Eisencarbonate enthalten.

10

Die erfindungsgemäßen Produkte können einer Trocknung an Luft, und/oder im Vakuum, und/oder im Trockenschrank und/oder auf Bandtrocknern oder in Sprühtrocknern bei Temperaturen im Bereich von 5 bis 300° C unterzogen werden. Auch eine Gefriertrocknung des Materials ist möglich.

15

Die erfindungsgemäßen Produkte haben vorzugsweise einen Restwassergehalt von weniger als 20 Gew.-%.

20

Die Zerkleinerung des Materials erfolgt vorzugsweise durch Aufmahlung auf Körnungen von einer Größe im Bereich zwischen 0.5 und 20 mm. Die mechanische Formgebung des halbfesten Materials findet vorzugsweise in einer Granulier- bzw. Pelletieranlage oder in einer Strangpresse statt, wobei Formkörper mit einer Größe im Bereich von 0.5 bis 20 mm Durchmesser bzw. Länge erhalten werden können.

25

Es wurde gefunden, dass die so erhaltenen Stücke bzw. Granulate eine hohe Bindekapazität für in Gewässern, Flüssigkeiten oder Gasen enthaltene Schadstoffe besitzen und sie zudem eine ausreichend hohe Stabilität gegenüber strömenden Medien hinsichtlich mechanischer oder hydraulischer Beanspruchung besitzen.

30

Insbesondere überrascht, dass sich die mit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  behandelten Eisenoxihydroxide bzw. Eisenoxide beim Trocknen in sehr harte Agglomerate verfestigen, die ohne Zu-

satz von Bindemittel eine hohe mechanische Abriebsfestigkeit und eine hohe hydraulische Stabilität gegenüber dem Kontakt mit durchströmenden Wasser besitzen, und die ein hohes Bindevermögen für die in dem Wasser enthaltenen Schad- und Spurenstoffe haben.

5

Zum erfindungsgemäßen Einsatz eignen sich Eisenoxihydroxidpigmente (z.B. Goethit) ebenso wie Eisenoxidpigmente (z.B. Hämatit, Magnetit) und/oder Eisencarbonate. Die Herstellung von Eisenoxidpigmenten ist Stand der Technik, sie werden durch Fällungs- und Oxidations- oder Penniman-Reaktionen aus Eisen(II)salzlösungen und das Eisenhydroxid durch Fällung aus Eisen(III)salzlösungen erhalten. Derartige Pigmente können Strukturen auf der Basis von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\delta'$ -,  $\epsilon$ -Phasen und/oder  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  sowie Misch- und Zwischenphasen derselben enthalten. Gelbe Eisenoxihydroxide können zu roten Eisenoxiden gegläht werden.

10

15 Das Produkt besitzt BET-Oberflächen von 50 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt von 80 bis 200  $\text{m}^2/\text{g}$ .

20

Die Primärteilchengröße wurde aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen z. B. bei einer Vergrößerung 60000:1 durch Ausmessen bestimmt (Gerät: XL30 ESEM FEG, Fa. Philips). Sind die Primärteilchen nadelförmig, wie z. B. in der Phase von  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ , lässt sich als Mass für die Teilchengröße die Nadelbreite angeben. Man beobachtet bei nanoteiligen  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ - Teilchen Nadelbreiten von bis zu 100 nm, in der Hauptsache jedoch zwischen 4 und 50 nm.  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  Primärteilchen haben üblicherweise ein Länge:Breite-Verhältnis von 5:1 bis zu 50:1, typischerweise von 5:1 bis 20:1. Durch Dotierungen oder spezielle Reaktionsführung lassen sich die Nadelformen jedoch in ihrem Länge:Breite-Verhältnis variieren. Sind die Primärteilchen isometrisch, wie z. B. in den Phasen  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , können die Teilchendurchmesser durchaus auch kleiner als 20 nm sein.

25

30 Durch Mischung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mit Pigmenten und/oder nanoteiligen Eisenoxiden bzw. Eisen(oxi)hydroxiden erkennt man auf den rasterelektronenmikroskopischen

Aufnahmen, das Vorliegen der gegebenen Pigment- bzw. Keim-Partikel in ihrer bekannten Teilchenmorphologie, welche durch das amorphe  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Polymer untereinander zusammengehalten werden bzw. miteinander verklebt sind.

5

Gelbe Eisenoxihydroxidpigmente werden in der Regel durch Fällung von Eisen(II)-hydroxiden oder -carbonaten aus entsprechenden Eisen(II)-salzlösungen wie z. B.  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_2$  in Reinform oder als Beizereilösungen im sauren oder alkalischen pH-Bereich und anschließender Oxidation zu Eisen(III)-oxihydroxiden synthetisiert (s. u. a. G. Buxbaum, Industrial Inorganic Pigments, VCH Weinheim, 2. Auflage, 1998, S. 231ff). Die Oxidation des zweiwertigen zum dreiwertigen Eisen erfolgt bevorzugt mit Luft, dabei ist eine intensive Begasung von Vorteil. Auch die Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  führt zu Eisenoxihydroxiden. Als alkalisches Fällungsmittel wird bevorzugt NaOH eingesetzt. Aber auch andere Fällungsmittel, wie KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 10  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , MgO und/ oder  $\text{MgCO}_3$  können verwendet werden.

Durch geeignete Wahl der Fäll- und Oxidationsbedingungen lassen sich nanoteilige  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - Phasen und Mischphasen von Eisenoxihydroxiden darstellen, die eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen, so dass die Nanoteilchen im trockenen Zu- 20 stand zusammenbacken und in zerkleinerter Form eine hohe Stabilität gegenüber mechanischem und fluidmechanischen Abrieb besitzen. Um die gefällten Pigmente in Richtung der notwendigen hohen Feinteiligkeit zu steuern, werden die Fällungen, z. B. von gelbem  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ , wie in den Patenten US-A 2 558 303 und US-A 2 558 304 beschrieben, im alkalischen pH-Bereich mit Alkalicarbonaten als Fällungsmittel 25 durchgeführt und in der Regel Modifikatoren zugesetzt, wie z.B.  $\text{SiO}_2$ , Zink-, Aluminium- oder Magnesiumsalze, Hydroxycarbonsäuren, Phosphate, Metaphosphate. So hergestellte Produkte sind in US-A 2 558 302 beschrieben. Derartige Keimmodifikatoren behindern die spätere Aufarbeitung, Recyclierung oder weitere andersartige Verwendung der erfindungsgemäßen Adsorbentien nicht. Bei den Fällverfahren im 30 wässrigen Medium führen nach bisherigem Wissen Fällungen im alkalischen Milieu zu weniger hart agglomerierten Pulvern als solche im sauren.

Keimmodifikatoren haben jedoch u. a. den Vorteil, dass man selbst bei höheren Reaktionstemperaturen trotzdem eine ausreichende Feinteiligkeit erreichen kann.

5      Gegenüber dem Stand der Technik handelt es sich bei den beschriebenen Produkten, dem Verfahren zur ihrer Herstellung und ihrer Verwendung um eine Verbesserung. Die erfindungsgemäßen Granulate sind im Gegensatz zu solchen des Stands der Technik erheblich belastbarer und weisen somit eine viel größere Abriebsstabilität gegenüber mechanischer und hydraulischer Beanspruchung auf. Sie können direkt als  
10      solche eingesetzt werden. Selbst auf das Zerkleinern oder Schroten der zunächst erhaltenen rohen Trockensubstanz aus Filterkuchen oder Strangpressen kann z.B. bei der Anwendung in Adsorberanlagen zur Wasserreinigung verzichtet werden, da sich die groben Stücke bei ihrem Kontakt mit Wasser selbständig zerkleinern. Hierbei entsteht eine statistische Korngrößenverteilung, jedoch keine Partikel einer Größe,  
15      die in nennenswertem Maße durch das strömende Medium aus dem Adsorber ausge-  
tragen werden.

Auf eine separate Granulierung, wie sie beim Einsatz herkömmlicher Eisenoxihydroxiden in Form (rieselfähiger) Pulver erforderlich wäre, entweder unter Zuhilfenahme  
20      substanzfremder Bindmittel oder höchster Linienkräfte beim Kompaktieren, kann völlig verzichtet werden.

Als andere Methode, Granulate zu erzeugen, hat sich die Granulierung einer halbfeuchten Paste bewährt. Dabei formt man Pellets bzw. Stränge aus einer halbfesten  
25      Paste z. B. Mittels eines einfachen Lochblechs, einer Walzenpresse oder eines Extruders und trocknet diese entweder gleich oder bringt diese Extrudate mittels eines Sphäronizers zusätzlich in eine Kugel- oder Granulatform. Die noch feuchten Kügelchen bzw. granulate können im Nachhinein auf einen beliebigen Feuchtigkeitsgehalt nachgetrocknet werden. Damit die Granulate nicht zusammenbacken, empfiehlt sich  
30      ein Restfeuchtegehalt von  $< 50 \%$ . Eine solche Kugelform kann für den Einsatz in



Festbettadsorbern wegen der dadurch besseren Schüttung im Adsorberbehälter gegenüber geschroteten Granulaten oder Pellets in Strangform von Vorteil sein.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Mengen an Eisenoxihydroxiden bzw. Eisen-  
5 oxiden einerseits und Eisenhydroxid andererseits werden durch die an das erfindungsgemäße Produkt gestellten Anforderungen bezüglich seiner mechanischen Stabilität und Abriebfestigkeit bestimmt. Ein höherer Gehalt an (pulverförmigen) Pigmenten wird in der Regel zwar die mechanische Festigkeit der erfindungsgemäßen Produkte verringern, jedoch wird gegebenenfalls die Filtration der Suspensionen erleichtert. Der auf dem jeweiligen Anwendungsgebiet tätige Fachmann wird durch  
10 wenige orientierende Versuche das für seinen Anwendungszweck optimale Mischungsverhältnis ermitteln können.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Granulate bei der Reinigung  
15 von Flüssigkeiten, insbesondere zur Entfernung von Schwermetallen, eingesetzt. Eine in diesem technischen Gebiet bevorzugte Anwendung ist die Dekontamination von Wasser, insbesondere von Trinkwasser. In jüngster Zeit wird der Entfernung von Arsen aus Trinkwasser besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Die erfindungsgemäßen Granulate eignen sich hierzu hervorragend, da selbst die niedrigen von der US-  
20 Behörde EPA festgesetzten Grenzwerte durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Granulate nicht nur eingehalten, sondern sogar unterschritten werden können.

Dazu können die Granulate in herkömmliche Adsorberapparaten eingesetzt werden, wie sie derzeit schon, z.B. mit Aktivkohle beschickt, zur Entfernung von Schadstoffen  
25 anderer Art in Gebrauch sind. Ein Batchbetrieb, beispielsweise in Zisternen oder ähnlichen Behältnissen, die gegebenenfalls mit Rührwerken ausgestattet sind, ist zwar auch möglich. Der Einsatz in kontinuierlich betriebenen Anlagen wie Durchfluß-Adsorbern ist jedoch bevorzugt.

30 Da zur Trinkwasser aufzubereitendes Rohwasser üblicherweise auch organische Verunreinigungen wie Algen und ähnliche Organismen enthält, belegt sich die Oberflä-

che von Adsorbern, insbesondere die äußere Oberfläche von granulatförmigem Adsorbens, während des Einsatzes mit zumeist schleimigen Ablagerungen, die den Zutritt des Wassers und damit die Adsorption von zu entfernenden Inhaltsstoffen erschweren oder gar verhindern. Aus diesem Grund werden die Adsorber-Apparate von Zeit zu Zeit mit Wasser rückgespült, was vorzugsweise während Zeiten niedrigen Wasserverbrauchs (s. oben) an einzelnen aus dem Betrieb genommenen Apparaten durchgeführt wird. Hierbei wird das Adsorbens aufgewirbelt, und durch die hiermit verbundene mechanische Beanspruchung der Oberfläche wird der unerwünschte Belag entfernt und entgegen der Fließrichtung im Nutzbetrieb ausgetragen. Das Waschwasser wird üblicherweise einer Kläranlage zugeführt. Hierbei bewähren sich die erfindungsgemäßen Adsorbentien ganz besonders gut, da deren hohe Festigkeit eine Reinigung in kurzer Zeit ermöglicht, ohne dass nennenswerte Verluste an Adsorbermaterial zu verzeichnen wären bzw. das dem Abwasser zugeführte Rückspülwasser reich an ausgetragenen Adsorbermaterial, gegebenenfalls schon hoch mit Schwermetallen beladen, ist.

Da die erfindungsgemäßen Granulate frei von artfremden Bindmitteln sind, ist das Material nach Gebrauch vergleichsweise einfach zu entsorgen. So kann das Adsorbierte Arsen z.B. in speziellen Apparaturen thermisch oder chemisch entfernt werden, und man erhält als reinen Stoff ein Eisenoxidpigment, welches entweder zum Zweck der gleichen Anwendung recycelt oder herkömmlichen Pigmentanwendungen zugeführt werden kann. Je nach Anwendung und gesetzlichen Bestimmungen kann der Adsorberinhalt auch ohne die vorherige Entfernung der Schwermetalle beispielsweise als Pigment zur Einfärbung dauerhafter Konstruktionsmaterialien wie Beton verwendet werden, da die dem Trinkwasser entzogenen Schwermetalle auf diese Weise dauerhaft immobilisiert und dem Wasserkreislauf entzogen werden.

Daher sind auch Wasseraufbereitungsanlagen bzw. Wasserwerke, in denen mit den erfindungsgemäßen Granulaten beschickte Apparate betrieben werden ebenso Gegenstand der vorliegenden Erfindung wie Verfahren zur Dekontamination von Wasser unter Verwendung derartiger Apparate sowie derartige Apparate selbst.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der erfindungsgemäßen Produkte nach BET erfolgt über das Trägergasverfahren ( $\text{He:N}_2=90:10$ ) nach der Einzelpunkt-Methode, gemäß DIN 66131 (1993). Vor der Messung wird die Probe 1 h bei 140 °C im trockenen Stickstoffstrom ausgeheizt.

Zur Messung der Adsorption von Arsen(III) und Arsen(V) werden in einer 5L PE-Flasche über einen bestimmten Zeitraum 3L einer wässrigen Lösung von  $\text{NaAsO}_2$  oder  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  mit der jeweils angegebenen Ausgangskonzentration von ca. 2-3 mg/L Arsen mit 3 g der zu untersuchenden Probe behandelt und dabei die Flasche auf rotierenden Walzen in Bewegung versetzt. Die Adsorptionsgeschwindigkeit von As-Ionen auf Eisenhydroxid über diesen bestimmten Zeitraum, z.B. eine Stunde, wird angegeben mit  $\text{mg(As}^{3+/5+})/\text{g(FeOOH)} \cdot \text{h}$  aus der Differenz zu den in Lösung verbleibenden  $\text{As}^{3+/5+}$ -Ionen.

Zur Messung der Adsorption von  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen verfährt man nach dem gleichen Muster, und zwar stellt man sich die gewünschten Konzentrationen durch Auflösen entsprechender Mengen von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KSb(OH)}_6$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{NaCrO}_4$ ,  $\text{CdCl}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  her und stellt den pH-Wert auf 7-9 ein.

Die As-, Sb-, Cd-, Cr-, Hg- bzw. Pb-Gehalte des beladenen Eisenoxihydroxids bzw. der Lösungen bestimmt man über die Massenspektrometrie (ICP-MS) gemäß DIN 38406-29 (1999) oder über optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES) gemäß EN-ISO 11885 (1998) mit jeweils induktiv gekoppeltem Plasma als Anregungseinheit.

Die Beurteilung der mechanischen und hydraulischen Abriebsfestigkeit erfolgte nach folgender Methode: 10 g des zu untersuchenden Granulats mit Korngrößen  $>0.1$  mm wurden in einem 500 mL Erlenmeyerkolben mit 150 mL VE-Wasser versetzt und auf einer Schüttelmaschine LabShaker (Modell Kühner, Fa. Braun) über einen Zeitraum von 30 Minuten mit 250 Umdrehungen/Minute in Rotation versetzt. Anschließend wurde von der Suspension mittels eines Siebs der Anteil  $>0.1$  mm isoliert, getrocknet

und gewogen. Das Gewichtsverhältnis zwischen Auswaage und Einwaage bestimmt den Abriebswert in %.

- 5 Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert. Die Beispiele sollen der Illustration des Verfahrens dienen und stellen keine Einschränkung dar.

**Beispiele:****Beispiel 1:**

5 124 L einer wässrigen NaOH-Lösung (114 g/L) wurden bei 24° C vorgelegt und unter Rühren rasch mit 171 L einer wässrigen Lösung von  $\text{FeSO}_4$  (100 g/L) versetzt und anschließend mit 10 L Luft je Stunde und Mol Fe oxidiert. Unmittelbar nach vollendeter Oxidation wurden 56 L einer wässrigen Lösung von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (100 g/L) zugegeben und 30 Minuten gerührt. Die so erhaltene gelbbraune Suspension wurde wie in  
10 Beispiel 2 aufgearbeitet.

Das Produkt bestand laut Röntgendiffraktogramm zu aus 100 %  $\alpha$ -FeOOH. Aus der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme z. B. mit der Vergrößerung von 60000:1 wurde die Nadelbreiten durch Ausmessen zwischen 15 und 35 nm, die Nadellängen  
15 zwischen 70 und 180 nm bestimmt. Die Nadeln waren stark agglomeriert. Die spezifische Oberfläche nach BET betrug 131 m<sup>2</sup>/g. Der Abriebswert betrug nach 30 Minuten lediglich 7 Gew.-%.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit bezüglich einer wässrigen NaAsO<sub>2</sub>-Lösung mit einer Ausgangskonzentration von 2.3 mg/L ( $\text{As}^{3+}$ ) betrug 1.7 mg( $\text{As}^{3+}$ )/g(FeOOH)•h,  
20 bezüglich einer Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>-Lösung mit einer Ausgangskonzentration von 2.7 mg/L ( $\text{As}^{5+}$ ) betrug die Adsorption 1.2 mg( $\text{As}^{5+}$ )/g(FeOOH)•h.

25 **Beispiel 2:**

7.5 L einer wässrigen Lösung von  $\text{FeSO}_4$  (150 g/L) wurde mit 7.4 L einer wässrigen Lösung von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (100 g/L) versetzt und bei 34° C unter Rühren rasch mit 2.9 L einer wässrigen NaOH-Lösung (200 g/L) behandelt. Die Reaktionsmischung wurde  
30 anschließend 10 Minuten mit 290 L Luft je Stunde voroxidiert und anschließend unter Rühren mit 2.2 L einer wässrigen NaOH-Lösung (200 g/L) weiter gefällt. Sodann

oxidierte man die Reaktionsmischung weitere 15 Minuten mit 290 L Luft je Stunde. Die gelbbraune Suspension filtrierte man auf einer Filternutsche ab und wusch den Niederschlag bis zu einer Restleitfähigkeit des Filtrats von 1 mS/cm.

5 Das Produkt bestand laut Röntgendiffraktogramm zu aus 100 %  $\alpha$ -FeOOH. In der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme z. B. mit der Vergrößerung von 60000:1 sind kleine Partikel neben Nadeln zu erkennen. Bei den kleinen Partikeln wurden die Nadelbreiten durch Ausmessen zwischen 15 und 35 nm, die Nadellängen zwischen 30 und 70 nm bestimmt. Bei den größeren Nadeln ermittelte man Nadelbreiten bis zu  
10 50 nm, Nadellängen bis zu 350 nm. Die Nadeln und Teilchen waren untereinander stark agglomeriert. Die spezifische Oberfläche nach BET betrug 177 m<sup>2</sup>/g. Der Abriebswert betrug nach 30 Minuten lediglich 3 Gew.-%.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit bezüglich einer wässrigen NaAsO<sub>2</sub>-Lösung mit ei-  
15 ner Ausgangskonzentration von 2.3 mg/L (As<sup>3+</sup>) betrug 1.3 mg(As<sup>3+</sup>)/g(FeOOH)•h, bezüglich einer Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>-Lösung mit einer Ausgangskonzentration von 2.7 mg/L (As<sup>5+</sup>) betrug 0.7 mg(As<sup>5+</sup>)/g(FeOOH)•h.

### 20 Beispiel 3:

45 g eines nadelförmigen  $\alpha$ -FeOOH-Pigmentpulvers (Bayferrox® 930, Bayer AG, Leverkusen, DE) wurden mit 470 mL einer FeCl<sub>3</sub>-Lösung (0.1N) versetzt und 5 Minuten bei 500 U/min vermischt. Anschließend wurden langsam 141 mL einer wässri-  
25 gen NaOH-Lösung (1 N) zugetropft und die Suspension 15 Minuten nachgerührt.

Die Suspension wurde über eine Filternutsche filtriert, mit 1000 ml VE-H<sub>2</sub>O nachgewaschen und anschließend 15 h bei 105°C getrocknet. 47,6 g des getrockneten Produktes wurden in 2300 ml 0,1M FeCl<sub>3</sub>-Lösung redispersiert und anschließend  
30 zügig mit 690 mL einer wässrigen NaOH-Lösung (1 N) versetzt. Die Suspension wurde über eine Filternutsche filtriert, mit 2000 ml VE-H<sub>2</sub>O nachgewaschen und

anschließend 15 h bei 105° C getrocknet. Das getrocknete Produkt war sehr hart, wurde geschrotet und die Siebfraction von 1 - 5 mm isoliert.

Das Produkt bestand laut Röntgendiffraktogramm zu aus 100 %  $\alpha$ -FeOOH. Die spezifische Oberfläche nach BET betrug 99 m<sup>2</sup>/g. Die Granulate besaßen beim Schütteln mit Wasser im Becherglas eine hohe Abriebsfestigkeit, was sich darin äußerte, dass das Wasser nicht mit Pigment gefärbt wurde, wie dies z. B. mit unbehandeltem  $\alpha$ -FeOOH-Pigmentpulver (Bayferrox<sup>®</sup> 930) der Fall ist.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit bezüglich einer wässrigen NaAsO<sub>2</sub>-Lösung mit einer Ausgangskonzentration von 23 µg/L As<sup>3+</sup>, wie sie z. B. üblicherweise in natürlichen Gewässern auftreten kann, betrug nach 30 Minuten 17 µg(As<sup>3+</sup>)/g(FeOOH)•h, entsprechend 84 % Adsorption.

#### Beispiel 4

Es wurden 4096 kg NaOH (als Lösung mit ca. 300 g/L) vorgelegt und mit Wasser auf 40 m<sup>3</sup> verdünnt. 4950 kg FeSO<sub>4</sub> werden mit Wasser zu 48.5 m<sup>3</sup> Lösung gelöst, auf 15 °C abgekühlt und anschließend in 1 h zu der NaOH-Vorlage gepumpt. Die Suspension wurde dann mit 1500 m<sup>3</sup>/h Luft in ca. 2 h oxidiert. Ca. 87 m<sup>3</sup> dieser Suspension wurden unter Rühren mit 14.4 m<sup>3</sup> FeClSO<sub>4</sub>-Lösung (113.4 g/L) versetzt und 30 min nachgerührt. Der Ansatz wurde auf einer Filterpresse bis zur Restleitfähigkeit des Filtrates von < 1000 µS/cm gewaschen und die Paste durch ein Lochblech mit Lochdurchmessern von 7 mm gedrückt und zu Strängen geformt. Die Stränge werden auf einem Bandtrockner auf eine Restfeuchte von ca. 5 % getrocknet. Die trockenen Pellets wurden auf eine Korngröße von 2 mm geschrotet. Das so erhaltene Material hatte eine spezifische Oberfläche nach BET von 142 m<sup>2</sup>/g und bestand zu 100 % aus  $\alpha$ -FeOOH. Aus der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme z. B. mit der Vergrößerung von 60000:1 wurde die Nadelbreiten durch Ausmessen zwischen 15 und

50 nm, die Nadellängen zwischen 10 und 150 nm bestimmt. Die Nadeln waren stark agglomeriert.

Adsorptionsverhalten: Die Adsorptionsgeschwindigkeit bezüglich  $\text{NaAsO}_2$  mit einer Ausgangskonzentration von 2.7 mg/L ( $\text{As}^{3+}$ ) betrug 2.1 mg( $\text{As}^{3+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ ) $\cdot$ h, bezüglich  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  mit der Ausgangskonzentration von 2.8 mg/L ( $\text{As}^{5+}$ ) betrug sie 2.0 mg( $\text{As}^{5+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ ) $\cdot$ h, bezüglich  $\text{CdCl}_2$  (Ausgangskonzentration 2.7 mg ( $\text{Cd}^{2+}$ )/L) betrug die Adsorption 1.1 mg ( $\text{Cd}^{2+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ ) $\cdot$ h, bezgl.  $\text{KSb(OH)}_6$  (Ausgangskonzentration 2.6 mg ( $\text{Sb}^{5+}$ )/L betrug sie 1.9 mg ( $\text{Sb}^{5+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ ) $\cdot$ h, bezüglich  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Ausgangskonzentration 2.3 mg ( $\text{Sb}^{3+}$ )/L betrug sie 2.0 mg ( $\text{Sb}^{3+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ ) $\cdot$ h, bezüglich  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (Ausgangskonzentration 2.6 mg ( $\text{Cr}^{6+}$ )/L betrug sie 1.1 mg ( $\text{Cr}^{6+}$ ), bezüglich  $\text{PbCl}_2$  (Ausgangskonzentration 1.6 mg ( $\text{Pb}^{2+}$ )/L betrug sie 1.57 mg ( $\text{Pb}^{2+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ ) $\cdot$ h,

#### Beispiel 5:

525 g einer Suspension eines nadelförmigen  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ -Pigmentpulvers (50 g/L  $\text{FeOOH}$ , Bayferrox®920, Bayer AG, Leverkusen, DE) wurden mit 800 g einer wässrigen Lösung von  $\text{FeCl}_3$  (100 g/L) versetzt und durch Zugabe von 247 g einer wässrigen  $\text{NaOH}$ -Lösung (24 %) ein Eisenhydroxid auf das Pigment aufgefällt. Die Suspension wurde über eine Filternutsche filtriert, der Filterkuchen auf eine Restleitfähigkeit des Filtrats von  $< 1 \text{ mS/cm}$  gewaschen und der Filterkuchen anschließend im Trockenschrank bei  $75^\circ\text{C}$  getrocknet. Das sehr harte Material wurde anschließend auf Granulate mit Korngrößen zwischen 0.2 und 2 mm geschrotet. Die spezifische Oberfläche nach BET betrug  $64 \text{ m}^2/\text{g}$ . Aus der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme z. B. mit der Vergrößerung von 60000:1 sieht man, dass die Nadeln des  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ -Typs von amorphen Schichten miteinander verklebt bzw. agglomeriert sind. Die Adsorptionsgeschwindigkeit bezüglich einer wässrigen  $\text{NaAsO}_2$ -Lösung mit einer Ausgangskonzentration von 2.9 mg/L ( $\text{As}^{3+}$ ) betrug 1.8 mg( $\text{As}^{3+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ ) $\cdot$ h,



bezüglich einer  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ -Lösung mit einer Ausgangskonzentration von 2.8 mg/L  $(\text{As}^{5+})$  betrug 1.6 mg( $\text{As}^{5+}$ )/g( $\text{FeOOH}$ )•h.

**Patentansprüche:**

1. Von Medien durchströmbare Apparate, dadurch gekennzeichnet, dass sie stücki-  
5 ges Adsorptionsmittel/Reaktionsmittel bestehend aus in einer Eisenhydroxidma-  
trix eingebettetem Eisenoxid und/oder Eisenoxihydroxid enthalten.
2. Apparate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Medi-  
10 en um Gase handelt.
3. Apparate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Medi-  
15 en um Flüssigkeiten handelt.
4. Apparate gemäß Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei  
dem Medien um Wasser handelt.
- 20 5. Wasseraufbereitungsanlagen umfassend Apparate gemäß Ansprüchen 1, 2 und 4.
6. Wasserwerke umfassend Wasseraufbereitungsanlagen gemäß Anspruch 5.
- 25 7. Verfahren zur Herstellung eines Adsorptionsmittels/Reaktionsmittels, dadurch  
gekennzeichnet, dass
  - 30 (a) eine wäßrige Eisen(III)hydroxidsuspension in eine wässrige Suspension  
von Eisenoxid und/oder Eisenoxihydroxid, einschließlich  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ein-  
gemischt wird und dann

(b1) entweder die Suspension unter Erlangung eines festen Zustandes getrocknet und das feste Material anschließend mechanisch in die gewünschte Form und/oder Größe zerkleinert wird oder

5 (b2) die Suspension gegebenenfalls nach einer Vortrocknung im halbfesten Zustand einer mechanischen Formgebung und anschließenden (weiteren) Trocknung unter Erlangung eines festen Zustandes unterzogen wird.

10

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Eisenoxid- und/oder Eisenoxihydroxide Strukturen auf der Basis von  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\delta'$ -,  $\epsilon$ - und/oder  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Pasen, Ferrihydrit- sowie Misch- und Zwischenphasen derselben enthalten.

15

9. Verfahren nach Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich oder anstatt der Eisenoxid- und/oder Eisenoxihydroxide Eisencarbonate eingesetzt werden.

20

10. Verfahren nach Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Eisenoxide und/oder Eisen(oxi)hydroxide handelsübliche Pigmente eingesetzt werden.

25

11. Verfahren nach Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Eisenoxide und/oder Eisen(oxi)hydroxide transparente Pigmente eingesetzt werden.

30

12. Verfahren nach Ansprüchen 7- 11, dadurch gekennzeichnet, dass zur Fällung des  $\text{Fe}(\text{OH})_3$   $\text{Fe}^{3+}$ -Salze aus der Reihe der Carbonate, Chloride, Fluoride, Nitrate, Sulfate, Sulfite verwendet werden.

13. Verwendung von gemäß Ansprüchen 7 bis 12 erhältlichen Agglomeraten in Apparaten und Anlagen gemäß Ansprüchen 1 bis 6.

5

14. Verwendung von gemäß Ansprüchen 7 bis 12 erhältlichen Agglomeraten zur Reinigung von Gasen.

10

15. Verwendung von gemäß Ansprüchen 7 bis 12 erhältlichen Agglomeraten zur Reinigung von Flüssigkeiten.

15

16. Verwendung von gemäß Ansprüchen 7 bis 12 erhältlichen Agglomeraten zur Wasseraufbereitung.

20

17. Verwendung von gemäß Ansprüchen 7 bis 12 erhältlichen Agglomeraten zur Entfernung von Schwermetallen, sowie Phosphor-, Antimon-, Beryllium-, Selen-, Tellur-, Cadmium-, Chrom- sowie Cyanoverbindungen aus Wasser.

25

18. Verwendung von gemäß Ansprüchen 7 bis 12 erhältlichen Agglomeraten zur Entfernung von Arsenverbindungen aus Wasser.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. 1al Application No

PCT/EP 01/10513

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C02F1/28 C01G49/02 B01J20/06 B01D53/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C02F C01G B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 83 03595 A (OCCIDENTAL RES CORP) 27 October 1983 (1983-10-27)	1-8, 13, 15-18
Y	page 6, line 19 -page 9, line 3; claims	14
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 07, 31 July 1996 (1996-07-31) & JP 08 059244 A (TODA KOGYO CORP), 5 March 1996 (1996-03-05) abstract	14
X	US 4 515 756 A (BLUMER DAVID J) 7 May 1985 (1985-05-07) column 3, line 28 -column 4, line 38	1-8, 15-18
X	US 4 481 087 A (DIGIACOMO PETER M) 6 November 1984 (1984-11-06) the whole document	1-8, 15-18
	--- -/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 2002

Date of mailing of the international search report

06/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gruber, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/EP 01/10513

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 704 500 A (BAYER AG) 3 April 1996 (1996-04-03) claims; examples	7,8, 10-12
X	US 5 368 640 A (PITZER ULRIKE ET AL) 29 November 1994 (1994-11-29) example 1	7,8
A	WO 99 50182 A (ALCAN INT LTD ;AZIZIAN FARID (GB)) 7 October 1999 (1999-10-07) the whole document	
A	US 4 459 370 A (VAN DER WAL WILLEM J J ET AL) 10 July 1984 (1984-07-10) the whole document	
A	US 4 366 090 A (CARIES JEAN-CLAUDE) 28 December 1982 (1982-12-28) the whole document	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/10513

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8303595	A	27-10-1983	WO 8303595 A1 EP 0105873 A1	27-10-1983 25-04-1984
JP 08059244	A	05-03-1996	NONE	
US 4515756	A	07-05-1985	NONE	
US 4481087	A	06-11-1984	NONE	
EP 0704500	A	03-04-1996	DE 4434972 A1 DE 59507379 D1 DK 704500 T3 EP 0704500 A1	04-04-1996 13-01-2000 22-05-2000 03-04-1996
US 5368640	A	29-11-1994	DE 4235945 A1 GB 2271766 A, B IT MI932132 A1 JP 6219749 A	28-04-1994 27-04-1994 26-04-1994 09-08-1994
WO 9950182	A	07-10-1999	AU 3429399 A BR 9909332 A CN 1303353 T CZ 20003435 A3 EP 1070019 A1 WO 9950182 A1 HU 0102208 A2 SK 14642000 A3	18-10-1999 12-12-2000 11-07-2001 14-11-2001 24-01-2001 07-10-1999 28-10-2001 09-04-2001
US 4459370	A	10-07-1984	DE 3131255 A1 NL 8203117 A, B,	10-03-1983 01-03-1983
US 4366090	A	28-12-1982	FR 2479986 A1 CA 1171839 A1 DE 3162576 D1 EP 0037321 A1 ES 500985 D0 ES 8202153 A1 JP 56155643 A	09-10-1981 31-07-1984 19-04-1984 07-10-1981 01-01-1982 01-04-1982 01-12-1981

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10513

## A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C02F1/28 C01G49/02 B01J20/06 B01D53/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C02F C01G B01J B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 83 03595 A (OCCIDENTAL RES CORP) 27. Oktober 1983 (1983-10-27)	1-8, 13, 15-18
Y	Seite 6, Zeile 19 -Seite 9, Zeile 3; Ansprüche	14
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 07, 31. Juli 1996 (1996-07-31) & JP 08 059244 A (TODA KOGYO CORP), 5. März 1996 (1996-03-05) Zusammenfassung	14
X	US 4 515 756 A (BLUMER DAVID J) 7. Mai 1985 (1985-05-07) Spalte 3, Zeile 28 -Spalte 4, Zeile 38 -/-	1-8, 15-18

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Januar 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/02/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gruber, M



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10513

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 481 087 A (DIGIACOMO PETER M) 6. November 1984 (1984-11-06) das ganze Dokument	1-8, 15-18
X	EP 0 704 500 A (BAYER AG) 3. April 1996 (1996-04-03) Ansprüche; Beispiele	7,8, 10-12
X	US 5 368 640 A (PITZER ULRIKE ET AL) 29. November 1994 (1994-11-29) Beispiel 1	7,8
A	WO 99 50182 A (ALCAN INT LTD ;AZIZIAN FARID (GB)) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) das ganze Dokument	
A	US 4 459 370 A (VAN DER WAL WILLEM J J ET AL) 10. Juli 1984 (1984-07-10) das ganze Dokument	
A	US 4 366 090 A (CARIES JEAN-CLAUDE) 28. Dezember 1982 (1982-12-28) das ganze Dokument	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10513

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 8303595	A	27-10-1983	WO 8303595 A1	27-10-1983
			EP 0105873 A1	25-04-1984
JP 08059244	A	05-03-1996	KEINE	
US 4515756	A	07-05-1985	KEINE	
US 4481087	A	06-11-1984	KEINE	
EP 0704500	A	03-04-1996	DE 4434972 A1	04-04-1996
			DE 59507379 D1	13-01-2000
			DK 704500 T3	22-05-2000
			EP 0704500 A1	03-04-1996
US 5368640	A	29-11-1994	DE 4235945 A1	28-04-1994
			GB 2271766 A ,B	27-04-1994
			IT MI932132 A1	26-04-1994
			JP 6219749 A	09-08-1994
WO 9950182	A	07-10-1999	AU 3429399 A	18-10-1999
			BR 9909332 A	12-12-2000
			CN 1303353 T	11-07-2001
			CZ 20003435 A3	14-11-2001
			EP 1070019 A1	24-01-2001
			WO 9950182 A1	07-10-1999
			HU 0102208 A2	28-10-2001
			SK 14642000 A3	09-04-2001
US 4459370	A	10-07-1984	DE 3131255 A1	10-03-1983
			NL 8203117 A ,B,	01-03-1983
US 4366090	A	28-12-1982	FR 2479986 A1	09-10-1981
			CA 1171839 A1	31-07-1984
			DE 3162576 D1	19-04-1984
			EP 0037321 A1	07-10-1981
			ES 500985 D0	01-01-1982
			ES 8202153 A1	01-04-1982
			JP 56155643 A	01-12-1981